

2,

⑤ 日本国特許庁 (JP)

⑥ 特許出願公開

## ⑦ 公開特許公報 (A) 平1-112149

⑧ Int. Cl. <sup>4</sup>	公開記号	庁内登録番号	⑨ 公開 平成1年(1989)4月28日
G 01 N 27/30	3 & 1	U-7363-2G	
27/46		A-7363-2G	
// B 01 J 35/02	3 1 1	Z-6017-4G	審査請求 未請求 請求項の数 53 (全22頁)

⑩ 発明の名称 電気化学的電極構造

⑪ 特 願 昭63-177855

⑫ 出 願 昭63(1968)7月15日

優先権主張 ⑬ 1987年7月15日 ⑭ 米国 (U S) ⑮ 073,805

⑯ 発 明 者 マルク ジエイ. マド アメリカ合衆国 94305 カリフォルニア州 パロ アル  
ウ プリアントストリート 3680⑰ 発 明 者 タカアキ オクガワ アメリカ合衆国 94535 カリフォルニア州 フレモント  
ロウエルブレイス 472⑱ 出 願 人 エスアールアイ イン アメリカ合衆国 94025 カリフォルニア州 メソバ  
ターナショナル ク ラベンズウッドアヴェニュー 333

⑲ 代 理 人 弁理士 谷 鶴 一

## 明 細 書

1. 発明の名称 電気化学的電極構造

2. 特許請求の範囲

1. ほぼ互いに向向して離隔する前記両面を有するモノリシックな基板であって、前記前面から前記後面に向けてその基板内に延在する第1のウエルを有し、第1のウエルは第1のウエル底部に終端し、更に、前記後面から前記基板内に延在し前記第1のウエル底部に達する第1の通孔を有する基板と;

前記基板の前記前面と前記後面との間に全体的に配設された第1の電極と;

前記第1の通孔内に設けられ、前記第1の電極を隔接する後面に電気的に接続する第1の導体とを有してなることを特徴とする電気化学的電極構造。

2. 請求項1記載の電極構造において、第1の通孔内に電解媒体を有し;

外向表面と内向表面とを有し、第1のウエルを前記内向表面により前記電解媒体に段階接触

させて接続するバリヤとを具え、前記バリヤは、前記外向表面により選択された膜との接触に対応し、選択された成分を電解媒体内に入れ、前記電解媒体に対し少なくとも不透過である電気化学的電極構造。

3. 請求項2記載の電極構造において、前記第1のウエルを前記後面に関して十分に延在させ、前記第1の電極を前記第1のウエル内に十分に深く配置して、前記第1の電極での前記成分の電気化学的反応が真質的にホルステン勾配を呈与する電気化学的電極構造。

4. 請求項2記載の電極構造において、前記電解媒体が、両面両面全体を具える電気化学的電極構造。

5. 請求項2記載の電極構造において、前記バリヤが、ガスを通じ媒体には不透過な膜である電気化学的電極構造。

6. 請求項3記載の電極構造を複数個具える電極構造において、前記複数の電極構造の中の複数個が、前記選択された膜の中の只一つに対して階段

## 骨牌平 1-112148(2)

を有する電気化学的電極構造。

7. 請求項2記載の電極構造において、前記第1のウエルが感知ウエルであり、前記第1のウエル底部が感知ウエル底部であり、前記第1の通路が感知通路であり、前記第1電極が感知電極である電気化学的電極構造。

8. 請求項3記載の電極構造において、前記基板は、前記基板内に前記第1の表面から前記側面方向に延在する導電ウエルであって前記ウエル底部に終端するウエルと、前記表面から前記導電ウエル底部に延在する導電通路とを有し；  
前記導電ウエル内の導電電極と；

更に、前記導電電極を接続する前記表面に電気的に接続する、前記導電通路内に配設された導電媒体とを有する電気化学的電極構造。

9. 請求項8記載の電極構造において、前記基板は、前記基板内に前記表面から前記側面方向に延在する対向ウエルであって対向ウエル底部に終端するウエルと、前記表面から前記対向ウエル底部に延在する代行通路とを有し。

- 3 -

更に、前記導電電極を接続する前記表面に電気的に接続する、前記代行通路内に配設された第2の媒体とを有する電気化学的電極構造。

14. 前記基板の上に配設された複数の前記電極構造であって、前記複数の電極構造は、請求項13に記載された複数の感知電極及び複数の基準電極を有する電気化学的電極構造。

15. 請求項13記載の電極構造において、前記感知電極及び前記基準電極からの信号を処理する電子回路と、前記第1及び前記第2の媒体を前記電子回路に接続する手段とを有する別個の部材とを組み合わせた電気化学的電極構造。

16. 請求項14記載の電極構造において、前記電解媒体と電気的に接続し、前記感知電極及び前記基準電極とは前記電解媒体を介して以外は電気的に絶縁された対向電極を更に有する電気化学的電極構造。

17. 請求項16記載の電極構造において、前記基板は、前記表面から前記センサウエル底部に延在する導電通路を有し；

- 5 -

前記対向電極は前記対向ウエル内に配設され、更に、前記対向電極を接続する前記表面に電気的に接続する、前記対向通路内に配設された対向媒体とを有する電気化学的電極構造。

18. 請求項9記載の電極構造において、前記バリエーションが、更に前記導電ウエル及び前記対向ウエルを被覆する電気化学的電極構造。

19. 請求項7記載の電極構造において、前記電解媒体と電気的に接続され、前記電解媒体を介して以外は前記底部電極とは電気的に絶縁された基準電極を有する電気化学的電極構造。

20. 請求項11記載の電極構造において、前記表面に配設して前記基板内に配設され、前記感知電極及び前記基準電極からの信号を処理する電子回路を有する電気化学的電極構造。

21. 請求項11記載の電極構造において、前記基板は、前記表面から前記センサウエル底部に延在する導電通路を有し；

前記導電電極を、前記基板の前記表面及び前記表面との間に全体的に配設し；

- 6 -

前記導電電極を、前記基板の前記表面及び前記表面との間に全体的に配設し；

更に、前記導電電極を接続する前記表面に電気的に接続する、前記導電通路内に配設された第2の媒体とを有する電気化学的電極構造。

18. 請求項17記載の電極構造において、前記基板は、前記表面から前記センサウエル底部に延在する対向通路を有し；

前記対向電極を、前記表面の前記表面及び前記表面との間に全体的に配設し；

更に、前記対向電極を接続する前記表面に電気的に接続する、前記対向通路内に配設された第2の媒体とを有する電気化学的電極構造。

19. 前記基板の上に複数の前記電極構造を配設した電極構造であって、その電極構造は、請求項14に記載された複数の感知電極及び複数の対向電極を有する電気化学的電極構造。

20. 請求項18記載の電極構造において、前記表面に配設して前記基板内に配設され、前記感知電極及び前記対向電極からの信号を処理する電子

## 特開平 1-112149(3)

回路を具える電気化学的電極構造。

21. 請求項1記載の電極構造において、前記後面に隣接して前記基板内に配設され、前記第1の電極からの信号を伝導する電子回路を具える電気化学的電極構造。
22. 前記基板上に導電性の電極構造を配設した電極構造であって、各前記電極構造が請求項第1記載の電気化学的電極構造である電極構造。
23. 請求項22記載の複数の電気化学的電極構造を配設した電極構造において、前記複数の電極構造の中の複数の、前記面状された面の中の只一つに対して垂直を有する電気化学的電極構造。
24. 請求項22記載の複数の電極構造を配設した電極構造において、前記構造を隔壁関係に配設すると共に、区画に沿って位置させた電気化学的電極構造。
25. 請求項24記載の複数の電極構造を配設した電極構造において、前記構造の各々は、たった約 300ミクロンの幅を有し、それら複数の、

- 7 -

のウエルは、約60乃至約 125ミクロン前記後面方向に延在し、前記後面は約10乃至約40ミクロン前記第1のウエル底部から面する電気化学的電極構造。

30. 前記第1記載の電極構造において、前記基板が半導体である電気化学的電極構造。
31. 請求項30記載の電極構造において、前記基板をアモルファス、炭化ケイ素、又はガリウムヒ素とした電気化学的電極構造。
32. 請求項30記載の電極構造において、前記センサウエルは、異方性エッチングにて形成し、前記前面と側面をなす隔壁を有する電気化学的電極構造。
33. 請求項1記載の電極構造において、前記第1のウエルは、電極ベースと、それに囲まれた導電性イオン選択膜とを具え、前記導電性イオン選択膜がその内部に有する電気化学的電極構造。

- 9 -

たった約 150ミクロンに前記構造の数を掛けたる長さを有する電気化学的電極構造。

26. 請求項24記載の複数の電極構造を配設した電極構造において、前記構造と前記基板をなして配設された一層又は複数の圧力センサを具える電気化学的電極構造。
27. 請求項26記載の複数の電極構造を配設した電極構造において、前記構造及び前記一層又は複数の圧力センサは、多々たった約 300ミクロンの幅を有し、前記複数の構造に前記一層又は複数の圧力センサを加えたものは、たった約 150ミクロンに前記構造の数に前記圧力センサの数を加えた数を掛けたる長さを有する電気化学的電極構造。
28. 請求項1記載の電極構造において、前記第1のウエルは、約40乃至約 200ミクロン前記後面方向に延在し、前記後面は約10乃至約 100ミクロン前記第1のウエル底部から面する電気化学的電極構造。
29. 請求項28記載の電極構造において、前記第1

- 8 -

34. 請求項33記載の電極構造において、前記第1のウエルは、前記後面方向に十分に延在し、前記第1の電極は、前記第1のウエル内に十分に深く配設され、前記第1の電極に於ける前記成分の電気化学的反応が、極化ヘルステイアンの勾配を形成する電気化学的電極構造。

35. 請求項33記載の電極構造において、更に、前記後面に隣接して前記基板内に配設され、前記第1の電極からの信号を伝導する電子回路を有する電気化学的電極構造。
36. 請求項33記載の電極構造において、前記基板をアモルファス、炭化ケイ素、又はガリウムヒ素とした電気化学的電極構造。
37. 前記基板上に配設された複数の電極構造であって、前記電極構造を請求項33記載のものとした電気化学的電極構造。
38. 請求項33記載の電極構造において、前記基板が半導体である電気化学的電極構造。
39. 請求項33記載の電極構造において、前記第1

- 10 -

特開平 1-112149(4)

のウエルは、約40乃至約 200ミクロン前記後面方向に延在し、前記後面は約10乃至約 100ミクロン前記第1のウエル底部から隔れる電気化学的電極構造。

40. 請求項33記載の電極構造において、前記第1のウエルは、約60乃至約 125ミクロン前記後面方向に延在し、前記後面は約10乃至約40ミクロン前記第1のウエル底部から隔れる電気化学的電極構造。

41. 請求項33記載の電極構造において、前記第1のウエルが感知ウエルであり、前記第1のウエル底部が感知ウエル底部であり、前記第1の通路が感知通路であり、前記第1の電極が感知電極であり、前記第1の導体が感知導体である電気化学的電極構造。

42. 請求項41記載の電極構造において、前記基板は、前記基板内を前記第1の表面から前記後面方向に延在する導線ウエルであって基端ウエル底部に終端するウエルと、前記後面から前記基端ウエル底部に延在する第2の通路とを有し；

- 1 1 -

導体が、図形導線導体を具える電気化学的電極構造。

46. 請求項44記載の電極構造において、更に；  
前記後面に接続して前記基板内に配設され、前記感知電極及び前記導線導体からの信号を拾得する電子回路を具える電気化学的電極構造。

47. 請求項44記載の電極構造において、前記基板は、前記後面から前記センサウエル底部に延在する第2の通路を有し；  
前記感知電極を、前記センサウエル内に配設し；

更に、前記導線導体を接続する前記後面に電気的に接続する、前記第2の通路内に配設された導線導体を具える電気化学的電極構造。

48. 前記基板に配設された複数の前記電極構造であって、前記複数の電極構造は、請求項47に記載された複数の感知電極及び複数の導線導体を具える電気化学的電極構造。

49. 請求項44記載の電極構造において、更に；  
前記感知電極に接続する電解媒体と；

- 1 3 -

前記導線ウエル内の導線導体と；

更に、前記導線導体を接続する前記後面に電気的に接続する、前記第2の通路内に配設された導線導体を具える電気化学的電極構造。

45. 請求項41記載の電極構造において、前記基板は、前記基板内を前記表面から前記後面方向に延在する対向ウエルであって対向ウエル底部に終端するウエルと、前記後面から前記対向ウエル底部に延在する第3の通路とを具え、  
前記対向電極は前記対向ウエル内に配設され、更に、前記対向電極を接続する前記後面に電気的に接続する、前記第3の通路内に配設された対向導体を具える電気化学的電極構造。

44. 請求項41記載の電極構造において、更に；  
前記感知電極に接続する電解媒体と；  
前記電解媒体と電気的に接続され、前記電解媒体を介して以外は前記感知電極とは電気的に絶縁された導線導体とを具える電気化学的電極構造。

45. 請求項44記載の電極構造において、前記電解

- 1 2 -

前記電解媒体と電気的に接続され、前記電解媒体を介して以外は前記感知電極及び前記導線導体と電気的に絶縁された対向電極とを具える電気化学的電極構造。

50. 請求項49記載の電極構造において、前記基板は、前記後面から前記センサウエル底部に延在する第2の通路を有し；  
前記導線導体を、前記センサウエル内に配設し；

更に、前記導線導体を接続する前記後面に電気的に接続する、前記第2の通路内に配設された導線導体を具える電気化学的電極構造。

51. 請求項50記載の電極構造において、前記基板は、前記後面から前記センサウエル底部に延在する第3の通路を有し；  
前記対向電極を、前記センサウエル内に配設し；

更に、前記対向電極を接続する前記後面に電気的に接続する、前記第3の通路内に配設された対向導体を具える電気化学的電極構造。

- 1 4 -

特開平 1-112149(5)

52. 前記電極上に形成された複数の前記電極構造であって、前記複数の電極構造は、露出領域に形成された複数の感知電極及び複数の基底電極を具える電気化学的電極構造、

53. 請求項51記載の電極構造において、更に、前記電極上に隣接して前記露出領域内に形成され、前記感知電極、前記基底電極及び前記対向電極からの信号を処理する電子回路を具える電気化学的電極構造、

### 3.発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

この発明は、蒸気及び気体種、そして溶解した種を含み、極めて低濃度の種々の化学物質を検知するのに有用な微小電気化学的センサに関するものである。微小電気化学的センサそれ自身は、無電極回路(IC)生産技術により製造され、極めて小さな寸法、例えば従来既知の最も小さなセンサの1/5乃至1/8とすることが出来る。他の数多くの使用方法の中で、試験管内で、血液化学的性質を分析するのに用いることができる。

- 15 -

作用し、拡散領域の半導体基板材料内に生成された電界を強調させるものである。このような、FETデバイス、気体と直接にイオンを検出し、さらに、成る種の溶解した分子を間接的に検知するのに使用できるものであると説明されてきた。しかしながら、該感に關係するドレイン電流の突進は、未だ重要な問題であった。そのような突進は、蒸気種に關連することがあり、また、光を生ずることがあった。FETデバイスを化学的に敏感で選択的なものとする層を、そのようなデバイスのゲートに堆積することは極めて困難なことであり、特に、露になった基板の幾つかの層を必要とするので困難なことであった。これらの全てが試感に關係し、又は製造を困難なものとしていた。更に、蒸気電極をFET構造の内部に設けることは、非常に難しいことであった。

米国特許第4,225,610号で記載されているように、エス・ジェー・ペイスは、フィールド材料の多数の分析物を同時に小型の分析器、化学的センサを幾度した使い捨ての小型の配列(アレイ)を開示

- 17 -

#### (従来の技術)

燃料が一直分又はそれ以上の成分の液体燃料であれ、また気体燃料であれ、多くの場合に、燃料を分析出来ることが望ましい。しばしば、幾つかの成分を同時に分析出来ることが望ましい。例えば、 $H^+$ ,  $K^+$ ,  $CO_2$  そして  $O_2$  等のような多くの成分に関連して血液を分析出来ることが望まれている。また、しばしば、 $CO$ ,  $H_2O$ ,  $H_2O_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$  及び  $O_2$  として開機に他の気体等のような空気に關連する汚染物質に対する燃焼燃料を分析できることが望まれる。

ここ数年の間、蒸気感測技術により開発された技術の一つ又は幾つかに當つて一度のセンサが開発されている。例えば、シー・シー・ジョンソン等の1977年 5月 3日発行された米国特許第4,026,630号は、化学的に敏感な電界効果トランジスタ(FET)トランジスタを用い、そのトランジスタにさらされた物質の化学的性質を選択的に検知しまた測定することを開示する。本発明には、検知される化学的物質が互に物質と相互に

- 16 -

する。その配列における各センサは、それ自身の蒸気及び指示電極を有する完全な電気化学的セルであり、特定の分析物に関して選択的なものである。それぞれセンサは全て、基板表面の頂部に形成され、その蒸気は、適当な貫通孔を有する粉末アルミナをプレス形成し電気化学的回路を焼き付けたものである。このようなセンサ及びそれ等の配列は、製造技術に關照して、相対的に大きくならざるを得ず、微小センサと云うよりは、むしろミニセンサと呼ぶべきものであった。

1988年10月20日発行されたスム・ビー・タドソン等の米国特許第4,549,931号は、上述した二つのデバイスに比較して大きなイオン選択電極を開示し、それ等電極は別個の基準電極と共に用いられている。それ等電極のイオン選択膜は、プラスチック基板に埋め込まれた媒体に設けられている。このデバイスは、本発明には、基板の頂部にイオン選択膜が形成され、内部基準電極又は本発明の蒸気電極のない小さなイオン選択電極である。更に、このような蒸気電極の設計を微小化す

- 18 -

## 特開平 1-112149(6)

ることは、現在の技術状態を越えたものである。

米国特許第4,020,830,4,225,410 そして4,546,951 号のデバイスにおいては、電気化学的セル全体が蓋被上に封着されている。このことは、漏洩に列入する際大きな問題を生じることとなる。米国特許第4,020,830 号の場合には、電子回路の全てがPET の分析物検知面に配設されることとなる。このため、化学的部分及び電子回路との間の相互の信頼又は互いに密接すると言う問題が生ずることとなる。

上述した特許を含め、従来のデバイスは、電流計測及び電圧計測素子に隣接する微小電気化学的センサ及びそれらセンサの配列を未だ提供するものではなく、しかも、蓋被で作動すると共に、電力の消費が小さく、製造がきく多目的・多重チャンネルであり、蒸気、液体、分子そしてイオンをリアルタイムで監視することができ、微小電極でフィールドラッグ (field rugged) であり、蒸気温度に簡単に反応し、酸素不足及び温度のようなパラメータに干渉されることがなく、洗滌

- 19 -

順で廃棄する。第1の通路は、蓋被内を後面から第1のウエル座部に向けて延在する。第1の電極を具える第1の電解セルは、その蓋被の前面及び後面の間に全体的に配置される。第1の電極を第1の通路内に配設し、第1の電極を閉鎖する後面に電気的に接続させる。

この発明の一つの実施例においては、電解液体を第1のウエル内に設ける。第1のウエルを、外内面及び内内面を有するバリヤで被覆する。内内面は、電解液体と流動密着 (flow contact) する。バリヤは、選択された種との外内面との接触に対応して選択された成分 (select) が電解液体内に入り込む入り口を提供する。バリヤは、少なくとも電解液体に対し実質的に不透過である。

この発明の他の実施例は、蓋被に複数の他の異なる第1の電極構造を具えるセンサ配列に関するものである。

各電極構造が第1のウエル内に一個以上の電極を隨意に有することができる。

この発明の電極構造によれば、極めて寸法が小

- 21 -

された新しい微小製造技術を用いて安価に製造することができる。例えば  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{SO}_2$  そして  $\text{H}_2^+$  のような気体を10百分の単位で。また  $\text{HCN}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCHO}$ ,  $\text{C}_3$ ,  $\text{H}_3$ ,  $\text{H}_3\text{O}_3$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3$ ,  $\text{H}_8$  そして有機リン酸塩気のような気体を10百分の単位の優れた特長と高い選択性を示し。例えば  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{S}_2$ ,  $\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{OCl}^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ , フェノール、芳香性アミン、ニトロ化合物、有機アルシン、そして金属イオン。例えば  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  を含む格付けのない10百分の単位のイオン伝導性を選択的に検知することができるものではない。この発明は、上述した一個又は複数の問題を解決することとをその目的とする。

## (発明の開示)

この発明の一つの実施例においては、微小電気化学的電極構造に言及する。上述した電極構造は、通常互いに隣接する前面及び後面を有するモンリックな蓋被を具える。第1のウエルは、前面から後面に向けて蓋被内に延在し、第1のウエル座

- 20 -

さいことに特徴があり、蓋被で作動可能であって、低電力で使用でき、フィールドラッグであり、応答時間が早く、酸素の不足または温度の急いに変化して影響されることがなく、洗滌された微小製造技術を用いて大量生産することができ、優れた特長と高い選択性を示し、蓋被の後面に配設されるとともに埋め込まれた信号増幅回路に対して信号増幅を非常に短くすることにより、高い信号-雑音比を得ることができ、特許の実施例においては、蒸気、電解イオン、溶媒イオン種 (溶媒気を含む) を検知することができる。この構造は、配列に基いて圧力素子とされるのに非常に適したものである。抵抗又は容量センサの幾何学的形状が化学的に敏感なセンサ用に作られた構造に類似しているもので、同一の蓋被に圧力素子ももっているには僅かな形態工が必要とされるだけである。他の適用例 (例えば、生化学) においては、付加されたその様な特長が非常に有用なことになる。

この発明の実施例では、単一の蓋被が、それぞれが異なる多数の化学的種の一つ又は幾つかに

- 22 -

特開平 1-112149(7)

乾燥一回又は複数の乾燥精造よりなる配列を有することができる。更に、セリウム配列全体を大抵小さくすることができるので、例えば、血統に渡されるカチオン内にも容易に取り付けすることができる。CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、K<sup>+</sup>、H<sup>+</sup>のような化学物質に就いて異常的な吸出しを行うことができる。この発明の成る実施例では、電気化学的に決定された面積の後面に異質された電子回路を設けることもでき、これにより信号を増強することができる。及び/又は一つ又は多数の他の機能に就いて特定の表示である電気的な出力信号を得ることができる。この発明の電解槽構造は、イオン種に対する異なる水素イオン電位の測定 (Hernstein slope) を示すよう設計することができる。この発明の電極測定電極構造は、構造にはほぼ直線的に依存するよう設計することができる。第1のウエルの底部を、異なる適用に対して、蓋の前面及び後面から形成する区画にあるように形成することができる。

- 23 -

り、この事により、構成が著しく容易になり、従来の装置での問題が解消若しくは大巾に減少することとなる。解消若しくは大巾に減少する種々の問題は：(1) 特に多層構造が必要な場合に、種々の化学的物質が電極に固着すること；(2) ウエルの化学的物質を覆う膜が付着すること；(3) 電解質の電子回路への漏洩；(4) 時として必要な電解媒体が厚く堆積すること；(5) 封入の問題；(6) 光透過の問題；(7) 解えば電圧と同様に電流測定を行うことができないと云う多用途の不足；(8) コストが高いこと；(9) IC製造に伴う種々の化学的物質が適合しないこと等である。

この発明のセリウムに関する使用方法および/又はその使用に面してなされる電気化学的分析は、電解電流、電位差、クーロン法、伝導度、そして交流分析等が含まれる。

それらの問題は、幾つかの理由による。第1に、従来の装置は、膜を表面から上方に形成すると共に、その形成物は化学物質を含むのに十分な厚さが必要とされることである。第2に、電子回路が、

- 25 -

(発明を促進するための教員の手紙)

この発明は、電解セル11を具える数個一電気化学的電極を備えるものであり、その一実施例を図1図に示す。電極構造10は、モノリシックな基板12を具え、この基板は通常互いに離れて対向する前面14及び後面16を有する。蓋板12は、多くの材料のいずれからでも製造することができるが、例えばケイ素、炭化ケイ素、ガリウムとゲルマの半導体材料で製造することが有利である。しかしながら、この発明は、蓋板12をプラスチック材料、耐火酸化物、又は異質的に他の材料で製造することもできる。電極材料で蓋板12を造ることもできるが、その場合には、蓋板12を半導体材料で造った場合にもそうであるが、通常は絶縁層13を設け、蓋板12を介して短絡するのを阻止する必要がある。例えば、二酸化ケイ素層13は、ケイ素基板を、例えば、約 1000 °C に加熱された液相系に浸漬させて形成することができる。

重要なことは、蓋板12がモノリシック、つまり一の材料から形成された単一構造であることである。

- 24 -

化学物質と同じ面内にあるので、封入が困難であること。第3に、光が多数なFET装置のゲートが光にさらされること。第4に、電子回路に隣接する電解質の電子回路への漏洩があること。第5に、電子回路と化学物質が同一表面に存在するので、セリウムを電子回路に接続するのに簡単なバンパ接合が除外されることである。

本発明によれば、第1のウエル18は、前面14から蓋板12内に存在し、後面16に向けて延在する。セル11の必要な全ての化学物質は、第1のウエル18内にあり、第1のウエル18は、第1のウエル座部20で封鎖する。第1のウエル18は、数多くの方法で形成することができるが、その中には、特に、半導体工業の技術で実施されている異方性エッチングを含むものである（この場合には、ケイ素の(100)面が全面14に対応する）。その操作には、蓋板12をクリーニングすること、ホトレジスト層を塗布すること、その層をアブリケーションすること、ホトレジスト層を露光すること、ホトレジスト層を現像すること、蓋板12をすくこと、そして

- 26 -

特開平 1-112149(8)

て図解12を乾燥させることが出来る。このような工程の各々を実施する方法は、I C技術において既知であり、そのような技術に関する説明は、例えば、「集積回路工学 (Integrated Circuit Engineering)」エー・ビー・グレース、ジー・イー、スバック・シャープ (A. B. Grace & E. Subak-Sharp) 著、アディソン・ウェズリー出版社刊 (Addison-Wesley Publishing Company)、リーディング (Reading)、マサチューセッツ州、1977年を参照。この文献には、エッチング、ケイ素の酸化、強化ケイ素層の形成等が説明されている。

ウエル18 (そして同様に導路22) を形成する他の方法は、レーザー穿孔によるものである。この方法で、数ミクロンから数百ミクロンまでの間隔に広がった電々の形状の孔を形成することができる。深さにもよるが、一つの孔当たりの操作時間を1秒以下とすることができる。ケイ素の湿式腐食性エッチング技術は、レーザー穿孔法に比べ、主要な二つの利点を有している。一つは、並行操作であるので、多数の孔を同時に形成することができる。

- 27 -

製造を劇的に簡便にする。しかしながら、しばしば、センサー電極回路は、強度及び又は経済的理由から補助的な被覆層 (例えばアルミニウム又はチタニウム) を必要とする。

第1の導路22は、半導体技術における既知のいずれかの方法により形成することができる。例えば、そのような技術としては、異方性エッチング、レーザー穿孔、アルミニウムの熱拡散等が有用である。第1の導体28を第1の導路22に、再度半導体技術の方法を用いて設けることができる。例えば、第1の導体28は、アルミニウムの熱拡散、合金の堆積、(蒸着又はスパッタリング)、無電解めっき、電子ビーム露光、金属材料の機械的研磨、真鍮利用による所定位置での溶解等の技術を用いることにより設けることができる。アルミニウムの熱拡散は、金属の接点を形成するのに有用である。この方法は、孔及び導体電一つの方法で設けることができることである。しかしながら、真鍮には、熱拡散技術は、極めて難しいので、金属の堆積に続いての湿式異方性エッチングが現在では

- 29 -

ができる。二つは、表面が円滑で極めて効果的に形成されることである。レーザー穿孔の利点は、浅らかな壁の孔ではないが、高直な孔を必要の場合に提供するものである。

この発明の実施例によれば、第1の電極24を設けるが、重要なことは、全体として、前面14と後面16との間で、少なくとも第1のウエル18まで延在させることである。このことは、極めて直感的なことであり、残りの膜を直接設けることが可能となり、電解媒体の取替を一般に容易とし (例えば、インクジェットプリンタ型式の化学物質充満装置を用いてとばれることがなく)、更には、付加的なバリヤーの阻害をより容易なものとする。また、より好ましい封入を行うことができる。

第1の導体28を第1の導路22に設け、第1の電極24を面視18の隣接する後面18に電気的に接続するに供する、第1の導体28は、イオン性導体と対比して電子性導体が置いている。言い換えると、導体28の端部27に付向するウエルに、電極24の代りをさせることができる。この特徴は、センサー10の

- 28 -

部としい。

図々の図式の電極構造10を形成することができる。これらには、例えば、Ag/AgCl 溶液電極、白金、白金黒、銀、金、イリジウム、パラジウム、パラジウム/銀、二酸化イリジウム、白金黒/パラジウム、酸化白金、そしてそれらの混合物、電気的導電性の重合体、そして電解質の測定に際して一般に使用される望ましい導体が含まれる。表1に、単なる例示であるが、ガスと、それらを決定するのに使用された電気化学的装置を簡単に示す。

この発明の或る実施例では、電解媒体28を第1のウエル18内に設ける、電解媒体28は、液体とすることが出来るが、ヒドロゲル、ポテンシオメトリック素子の可逆化重合体、イオン交換膜、または固形重合体電解質等がより好ましい。

図々の電極構造10に必要な物質は、断面ウエル18内に以下のようにして配置することができる。純粋な金属を前面から堆積させることが必要である場合には、それら金属をスパッタ、蒸着させるこ

- 30 A -



[illegible]

## 特開平 1-112149(10)

どとができ、電子ビーム又は抵抗加熱を適用することができ、金属体の不溶性膜を、その位置に金属の化学的又は電気化学的処理により形成することができる。それらは、既に言及したように体面からも堆積させることができる。ヒドロゲルを脱けるには、リフトオフ又はインジェクションに似た技術を用いることができる。固形重合体電解質を、所定位置にヒドロゲルと同様な方法で配置することができる。また、イオン選択膜を、所定のウェル内にヒドロゲルと同様に配置することができる。さらに、液体膜を同様にして脱けることができる。膜ベースの膜体を含む複合膜、組織培養、抗原抗体、そして一般の生物燃料物質も、ウェル内に同様な方法で配置することができる。

原則的には、電気化学的に酸化又は還元することができる全体的なガス又は蒸気は、電位測定を用いる電位測定を限定することにより選択することができる。反応は、電極/電解質の系に於ける特性ポテンシャルで起る。選択的なポテンシャル

- 31 -

表 2

## 気体を含む反応における熱力学的ポテンシャル

反 応	熱力学的ポテンシャル (eV vs. NHE)
酸化反応:	
$\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	-123
$\text{CO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-103
$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^-$	87
$\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	141
$\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	170
$\text{HCN} \rightarrow 1/2\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	278
$\text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	589
$\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	137
還元反応:	
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	2076
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	1310
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1230
$\text{NO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{HNO}_2$	1038
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	-130

\*NHE = 標準水素電極

- 32 -

調整を得るためには、所望の反応だけが行われる適切なポテンシャルを、電極に与えなければならぬ。選択 (又は多数の在り得る反応の中から一つだけを感測できること) は、本質的であるか熱力学的のいずれかである。それゆえ、選択は、感知電極材料と (種々) ポテンシャルとの関数である。

ポテンシャルの適切な範囲の感測の指標は、関連する反応の可逆ポテンシャルにより与えられる: 幾つかの値を表2に示す。注意することは、それぞれのガス反応は、特徴的な熱力学的ポテンシャルを示していることである。熱力学的選択の一例は、低いポテンシャルで起る  $\text{H}_2\text{O}_2$  の還元である (セドラック及びブラントン (Sedlak and Blanton), 1986年)。

$\text{NO}_2$  は  $\text{NO}$  に還元され、 $\text{H}_2\text{O}$  生成物は更に還元されることがないので、 $\text{H}_2\text{O}_2$  センサ (低いポテンシャルで作動する感知電極を具える) は  $\text{NO}_2$  を選択し、存在するであろう  $\text{NO}$  に対する信号を生ずることはない。この  $\text{H}_2\text{O}_2$  の選択は、感知電極のポテンシャル

- 32 A -

を  $\text{H}_2\text{O}$  反応が起められない範囲内で選択した結果である。電気化学的セルのポテンシャルは、感測膜の温度と比較されるが (ブラントン及びセッドラック (Blanton and Sedlak), 1977年)。それはまた、感測反応を調整するのに用いることもできる。ポテンシャルの調整は三個の電極と一つの定電位回路を用いることにより数多くのセンサに行うことができる。

ポテンシャルの適切な範囲に関するより正確な情報には、酸化又は還元反応の温度により与えられるもので、電気触媒作用によってだけ説明することができる。それぞれの電気触媒作用の形式化は、一時的な特性を有している。CO酸化に対する白金の活性は、金のそれよりも  $10^2$  から  $10^5$  倍高いことが判っている。これは、速度選択の好適例である。両方の反応が両方の金属で起るが、一方の反応のオーダーは、他方の反応より一層早い。現在利用できるセンサは高価な貴金属触媒を使用しているが、この発明の電極材料10における各触媒原子のそのような触媒に必要とされる量は、セン

- 33 -

## 特開平 1-112149(11)

ナが微小寸法の繊維であるので最小となる。更に、触媒活性及び触媒性が貴金属のそれと同程度を示す重合体物質に基づく電気触媒を貴金属の代わりに使用することができる。

熱力学的選択ポテンシャルが接近している炭素の反応成分を含む混合電極に感知すべきガスが存在するならば(第2図参照)、所置成分の濃度を差分パルスボルタメトリー(DPV)法により定めることができる。今、ガスAとガスBが存在する混合電極である簡単な材料を考えるものとす。ガスAとガスBとは、異なる限界電流 $I_A$ と $I_B$ とを有する電極対ポテンシャル曲線を有するものとす。これら曲線を区別することにより、異なる特性ポテンシャル $E_A$ と $E_B$ とを有する二個のはっきりと分離されたピークを得ることができる。ピーク電流は、ガスの濃度に比例する。それゆえ、S/N比が改善されることに加えて、DPV法は、図2に示えられた熱力学的ポテンシャルに密接に関連すると共に、各ガスの濃度の特性に関連する $E_{peak}$ 値を正確に測定することにより、電気化学

- 34 -

このような重合体は、内部にイオン(親水性)クラスターを伴う疎水性の性質を有することに化学的また物理的な特徴がある。それらは水和によりイオンを包蔵する。それらは、ナナンの散乱点まで共イオンを排除し、その段階で同タイプのイオンが樹脂内に通過する。中性分子は、その隙を通り容易に拡散することができ、特に大きな有機分子がより親水性の樹脂内で溶解することができる。

例題はまた、標準法として用いることができる(例えば、フランス国特許公報第2,158,005参照)。これらイオン交換樹脂は、電圧測定 $CO_2$ センサーに対する電解液体として用いられてきた(例えば、米国特許第3,730,888)。

電圧測定素子に塗した層は、イオン選択キャリアー又はイオン伝導樹脂内のイオン伝導体の層に含浸された、高分子錯合物又は低分子錯合物であることができる。この種の膜は、或る特定のイオンを高選択的に感知できるように作ることができる。例えば、ナトリウムに対し、活性作用のある非ア

- 35 -

ルセナに対してポテンシャルに基づき制御された選択性を提示することができる。

有用な電解質の中でも、特に電流測定素子に対しては、例えばナフィオン(Nafion(商標名))のような陽重合電解質を含む陽重合電解質であり、水に触れるとイオンを導する陽重合イオン交換体の一部である。近らく最もよく知られている例としては、陽重合性位置(スルホン酸基、カルボキシレート又はホスホネート)又は陽重合性位置(第4アンモニウム又は第4ホスホニウム)を有するポリスチレンから形成された膜がある。イオンに関する限りそれら物質の選択は、電荷を基準としたほとんど餘餘的なものであり、同じ電荷を持ったイオンに対して、識別力は極めて低くのものである。電流測定に関する感知に対しそれら物質を使用することは比較的新聞なことである。ナフィオン(ペルフルオロエーテルイオンノマー)の他に、陽重合電解質の他の例としては、スルホン化スチレンジビニル、ベンゼン、側鎖とジビニル、ナフタレン・スルホン酸重合体がある。

- 35 -

タチンをセバシン酸ジオクテルにより可溶化されたPVCマトリックスに封入イオン導体として用いることができる。カリウムには、バリノミシノモノアタチンの代わりとしてもよい。

センサ構造内で協働して用いられる有用なゲルには、限定されることなく、メチルセルロース、ポリビニルアルコール、珪素、カルボキシセルロース、ゼラチン、アガロース、脱イオンゼラチン、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレート、そしてポリアクリル酸が含まれる。これらは、濃厚な(より粘度の高い)溶液を調成する。これらは、本来親水性であり、合成高分子フィルム形成材料を含む。

ある場合には、電解液28を分析される溶液から生成することができる。しかしながら、電解液28が存在するほとんどの場合、電極表面10を製造する間に供給される、分析される溶液が、電解液28と混合及び/又は直接に接触することは、好ましくない場合がしばしば存在する。

- 37 -

特開平 1-112149 (12)

通常、膜に面するバリヤ30は、第1のウエル18を被覆する。バリヤ30は、外向き表面32と内向き表面34とを具え、その内向き表面34は電解媒体28と接触して完全な伝導路を形成する。事実、バリヤ30は、第1のウエル18内に少なくとも部分的に置くことができる。バリヤ30は、選択された種とバリヤ30の外向き表面32との接触に応じて、選択した一部の電解媒体28内への入り口を提供する。選択された種がバリヤ30を通過し、次いで選択された半導体を構成するか、又は選択された種がバリヤ30に接触すると、残った半導体が電解媒体28内に導入されることとなる。バリヤ30は、通常、少なくとも実質的に電解媒体28に対して不透過性であり、バリヤ30の外方の分析溶液が敗壊し及び/又は混合するのを阻止する。溶液が電解媒体28を構成する場合には、それらの例では、バリヤ30が存在することがなく、又は分析される溶液に対して透過性となる。

バリヤ30は、面18及び後面16を含む電極構造10を封止する。あるいは、バリヤ30第1のウエル

- 38 -

セルセルロース、アセトセルロース、高密度ポリエチレン、ポリスチレン、天然ゴム、フッ化ケイ素、ジメチルケイ素ゴム、他の適宜な有孔ポリアリジスト重合体、そしてジメチルケイ素がある。使用する膜は、その製造を一般と容易なものとするため、溶液放電可能なものであることが通常は好ましい。

バリヤ30は、ウエル18の適当位置に、例えば、異なる導電層への物理的又は分離膜、物理的屏障、所定位置での熱収縮、インクジェットプリントを用いた溶媒膜、スピンコーティング、又は浸せきコーティングにより、配置することができる。バリヤが、例えば、ポリスチレン、ステレン、ブチレン、又はチフロンで造られた均一なラテックス微小粒子の性質を有するものであるならば、インクジェットプリント、浸せき、溶剤噴霧等により、所定位置に配置することができる。バリヤが活性性又は同様な物質の性質であるならば、インクジェットプリント、溶剤噴霧等により所定位置に配置することができる。バリヤが、例えば、

- 40 -

18を、又は第1のウエル18及び前面16の一部若しくは全部だけを被覆してもよい。電極構造10の膜部、又はバリヤ30を含めた電極構造10の全体までも封止して汚染から保護することが好ましい。一般に不活性の封止層（図示せず）をこの目的で使用する。封止層が存在する場合に、封止層は、（例えば、細孔又は穴を通して）第1のウエル18又は第1のウエル18を被覆するバリヤ30を見ることのできるものでなければならぬ。封止層は、バリヤ30と同様に形成することができる。

バリヤ30としては、数多くの物質を適用することができる。例えば、バリヤ30は、ガス透過性不透過膜を具えることができる。このことは、センサを媒体中で用いて溶液ガスを検知する、例えば、電極構造10が血液中で用いる場合に有用である。

バリヤとして使用される物質の他のタイプには、テフロン膜、シリコンゴム膜、シリコンポリカーボネートゴム膜、マイラ（Mylar）、ナイロン、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、メ

- 39 -

造マンガン酸塩アルミナ、又は酸化亜銅を包含するものに依される他の物質を含むものであるならば、炭素粒子と同様に所定位置に配置することができる。

ここに述べた微小電気化学的電極構造10は、作電極又は感知電極、指示電極、或いは対向電極又は補助電極として使用することができる。図2図から判るように、第一の基板12は、適当な手段、例えば図の導けかけ部35、37と共にそこに設けられた通知電極セル29、基準電極セル31、対向電極セル33の各々を一個又は複数個有することができる。それら手座は、複数の電極セルの間で、とくには複数の電極に供する複数の電解媒体28, 39, 41の間でイオン伝導を行う。塩の導けかけ部35, 37は、バリヤ30が全てのイオンに対してバリヤである場合に必要である。

ここで注意することは、図面を用いれている符号8, R、そしてCは、感知、基準、そして対向のそれぞれの電極を示している。

第1の電極24が感知電極であるならば、面12

- 41 -

- 354 -

特開平 1-112149(13)

はまた、第1の電極24とイオンにより電気的に接続する基準電極36を具える。基準電極36もまた、電解液体28を介して以外は感知電極24から絶縁されることとなる。例えば、基準電極がゲル系であるならば、適当な二酸化ケイ素、又は置換化層13は、第1のウエル18及び第1の通路22内に通常の方法で埋めさせ、又は形成することができる。基準電極36は、基準電極ポテンシャルを決定する複を含むそれ自身と異なる電解液体38(第2図)を具える。また、対向電極42を、分離した電解液体44(第2図)を具える。

第3図及び第4図に示す実施例では、感知電極24と基準電極36とは、第1のウエル18内にそれぞれ存在する。この様な実施例において、基準12は、その基板12の後面36から第1の、またはセンサのウエル底部20の基準電極36まで存在する第2の通路38を有する。第2の導体40は、第2の通路38内に在り、基準電極36と基板12の後面18に接続して電気的に接続するのに供する。基板がゲル系であるならば、二酸化ケイ素又は置換化ケイ素の膜13を

- 42 -

第4図の場合には、対向電極42は、基準電極40の後面18に在り、二酸化ケイ素、又は置換化ケイ素層13が必要と絶縁を有する。

例えば、AC測定、伝導度測定等の場合には、第1のウエル18内に3個以上の電極を有することが好ましい。

取る特別な例(図示せず)では、ウエル18を、後に図示したものとしてこの溝の長さ方向に沿ってがテンシヤル配を発生することにより、電気泳動を行うことができる。適切な感知電極24を溝の底面に沿って配置することにより、種々の値を決定することができる。適当な基準電極36及び/又は対向電極42も、溝の底面に沿って設ける。

電子回路素子46を、この発明の或る実施例では、基板12の後面18に接続させてその基板内に設けることが有利である。この電子回路素子46は、感知電極24、基準電極36、そして対向電極42の一個又は複数個からの信号を処理する為に使われる。供されるものである。電子回路素子46は、従来の集積回路製造技術を用いて製造することができる。

- 44 -

た、第2の通路38に沿って存在する。

対向電極が必要とされる。例えば非電圧測定を行う場合に、対向電極42をそれらに設ける。対向電極42(第3図参照)は、電解液体28とイオンにより電気的に接続され、電解液体28を介して以外は、感知電極24、更には(存在すれば)基準電極36と電気的に絶縁される。対向電極42は、例えば第3図及び第4図に示すように、感知電極24と同様に同じウエル内に配置することができる。また、対向電極42は、第3図のように、基準電極36と同様に同じウエル内に配置することができる。対向電極42は、感知電極24と同じウエル18、即ち第1のウエル内に配置することができる。この実施例を、第3、第4、第11、第12、そして第13図に示す。

第3図に示す構造において、基板12は、その後面18から第1のウエル底部20に存在する第3の通路44を有する。第3の導体46は、第3の通路44内に配置され、対向電極42を接続する。基板12の後面18に電気的に接続する。

- 43 -

通常、回路素子は、信号を高インピーダンスから低インピーダンスに変換し、また電極からの信号を増幅するのに供されるものであり、また必要であれば、演算を行い表示又は印刷する装置にあるデータを、例えば、検知すべき種の濃度として提供するために供されるものである。この例において、導体26, 40, 及び/又は46の距離は、高いS/N比を得ることができるよう、極めて短くされており、従って、高い感度のものである。また、注意することは、第1のウエル18内の化学物質は、電子回路素子46と完全に絶縁されているので、検出は完全に保護されることとなる。

電子回路素子46を基板12の後面に有する代わりに、電子回路素子46を、基板12の後面に突き合わせた別個の半導体基板50(第6図参照)に配置することができる。こうすることにより、電子回路素子46の対正と保護を行うことができる。

第7図は、第6図の一部を拡大して示す図である。この図は、導体(26, 28, 及び/又は46)と電子回路素子46との間の必要な電気的接続を行うた

- 45 -

特開平 1-112149(14)

めのパンパ接続方法の使用を示している。パンパ接続位置52は、電極(24,36,及び/又は42)と絶縁している。セル(29,31,33)の内容物が、パンパ接続中に熱で揮発することがない。また、このようなことにより良好なパンパ接続を達成することができるので、完成した接続部は、機械的強度の高いものとなる。通常的には、パンパ接続は、パンパ54,56を同時に作圧すると共に、電極50を加圧することにより行う。パンパ54,56の厚さを大きく異ならせてもできる。パンパ54が厚さ約2000オングストロームのものである。パンパ56が厚さ約10ミクロンのものであることにより良好な結果を得ることができる。

第7図は、第1の電極26,40,46を埋没したのに引き続いて、例えば白金、銀等の電極物質の少量を埋没することにより第1の電極24を被覆する方法を示している。この例では、第1の電極24が、第1のウエハ18の電極20の一部を形成する。更に、電極26,48又は44への充填物質、例えばシリシドのような重合体を充填を示している。

- 4 6 -

ム、イー、メヨレフ(H. A. Arnold and H. E. Meyeroff) 著、分析化学(Anal. Chem.) 1984, 208-488, そしてジェー、コリョタ(J. Koryota) 著、アナリティカミカクタ(Analytica Chimica Acta), 159, 1984, 1-40 に開示されている。

この発明によれば、感知セルの配列に予備の基準電極38を設けることができることが考えられる。このような配列を第9図に示す。第9図に示す特別な形状においては、各基準セル31を隔つかの異なる感知セル20により囲繞し、またそれら感知セルの基準セルとして用いることができる。

この発明によれば、どの電極12にあっても、一層以上の感知セル25を、それぞれ分析する化学物質に対して使用することができると考えられる。即ち、例えば、炭素の一酸化炭素を検知する二重又は三重、若しくは十重、更には所望の数の感知セル29を設けることができる。このことは、炭素の一酸化炭素感知セル29のいずれかが故障した場合にあっても、ケモメトリックス、冗長度、そして信頼性による特別な高信頼性を提供する。電極接

- 4 8 -

この発明の一実施例。例えば第8図に示した実施例においては、基準電極38が上述した性質を具える。これに対し、作用、感知感知電極24は、感知電極ベース60を被覆する(底座した)イオン選択膜58の性質を有しており、ベース60は、感知電極ウエハ18の底部64から電極12の後部16に至る通路64内の感知電極62に取り付けられている。分析媒体は、イオン選択膜58と基底電極38との間で電解的な接触を行う。この場合に、バリヤ30はイオン透過性であるか又は省くことができる。注意することは、電極媒体39が、イオン選択膜58と同じ物質でないことである。

多数のイオン選択膜58のいずれも用いることができる。このような物質は、例えば、エム、エー、アーノルド及びアール、エル、ソルスキー(H. A. Arnold and R. L. Solsky) 著、分析化学(Anal. Chem.) 1982, 58, 248-1018, エム、イー、メヨレフ及びワイ、エム、フランチセリ(H. E. Meyeroff and Y. H. Franceselli) 著、分析化学(Anal. Chem.) 1982, 54, 278-448, エム、エー、アーノルド及びエ

- 4 7 -

近10による操作を続けることができることとなる。ケモメトリックスは、複数のセンサからのデータを統計的に処理する方法であり、分析結果の選択度を改善することができる(例えば、ステータ、ジェー、アール、エル、ビー、シー、及びローズ、エス、エル(Steter, J. R., J. R. Rose, P. C., and Rose, S. L.) 著、分析化学(Anal. Chem.) Vol. 5 4, pp 880-886 (1983))。

第10図は、多数の感知セル20が設けられた本発明のある実施例を示しており、それらセルの間には、それ以外の別の構成要素、例えば、炭素、二酸化炭素、そしてK<sup>+</sup>に対するものである。第10図の最上の基準セル31を、圧力センサと同一の層又はそれ以上設ける。複数のセル29,31及び圧力センサ70を直線状に配置することにより、電極指油10の配列70の機方向の長さ(幅)が300ミクロンを短くしないようにすることができる。複数のセル29,31及び圧力センサ70の配列の長さは、その様なセル(圧力センサ70を加えたもの)の数により定まるものであり、セルの配列に圧力センサ

- 4 9 -

70の数に約 150 mクロンを付けた値以下に制限することができる。圧力センサ70は、従来のヒエソ抵抗素式の圧力センサとすることができ、例えば、1979年12月のボーキ、ジュー、エム(Borkey, J.H.)著、IEEE Trans. On, Elect. Dev. Vol. ED-26, No. 12に述べられている装置を具えるものである。

従小電気化学的センサよりなる多数の範囲の使用は、異なるガス及び有毒濃度の定量特性を知を許して、一般と感度を増大させ、冗長性を省く、信頼性を上げ、そしてメモトリックの使用を可能ものとする。また、その様な範囲内に、別の型式のセンサを設けることもできる。例えば、センサの内部温度をモニターして、温度に依存する既知のパラメータ変動を補償することができる。さらに、微小濃度センサを組み合わせることでも、

各線小電気化学的センサは、異なる電気触媒液種を異えることができる。或るガス又は蒸気に対して可能な限り特異なものとなる。その結果、蒸

れたガス混合体及び／又は風気に大して最大の選択性を示すこととなる。同一の形状及び触媒を有する余分なセンサ素子があることにより、同一の素子の信号を平均化するばかりでなく、異なる素子の信号を訂正することができる。

全ての存在する電気触媒装置は、不具合や過誤性を示すが、故障が有る選択の程度はそれぞれ異なる。単一の微小センサの代わって幾つもの微小センサよりなる配列を用いると共に、各々異なる電気触媒回路で制御すると、ええられたガス又は熱気の濃度に対する全ての微小探知手段の留付時間等の値が異なる。これらの応答のパターンは、例え電気触媒装置が単一のガス又は熱気に対して僅かに感度出なくとも、（各微小センサが再生しうる信号を示すならば）ええられたガス又は熱気に対して特定の値にもなる。それゆゑ、センサ配列は、単一のセンサより層多の情報を生ずることができるが、多くのガス及び有機熱気を同時に検出することができる。

ガス又は蒸気検知装置の微小センサ配列からの

- 50 -

気相スペクトルデータを解析することは、新規な複雑な型処理技術を用いるよりコンピュータにより可能となり、単一センサ素子の解析の限界に打ち勝つことができる。パターン認識法を、得られた情報及び分析の為に各々のチャンネルの信号を系統的に決定するのにも用いることができる。最近、電気化学的センサ配列から得るデータについての様々なパターン認識分析が、危険なガス及び薬品を検知するのに成功裏に適用された（Stuetgen, 1985年及びBrozos (Stettat, Jure and Rose) 1988年）。最も典型的な例では、電圧変動の幅の偏斜のセンサを含む配列は、検知される不明の化学的種に對するnチャンネルのデータを生産する。各化合物に對するnチャンネルのセンサの応答は、最大のチャンネルが1（又は美であるならば-1）に等しくなるよう正規化される。この正規化されたデータの直は、パターンベクトルとして次のように現れる：

$$x_1 = (x_1, x_2, \dots, x_1, \dots, x_n) \quad (4)$$

ここで $X_1$  は化合物 1 に対するパターンベクトル

- 52 -

であり、 $X_j$  は1からnまでのセンサの応答である。パターンベクトルは、温度に無関係であり、既知の化合物のパターンベクトルのライブラリと比較することができる。最も近いものが判定された化合物である。温度は、判定されたパターンベクトルの最も近いチャンネルを用いて計算することができる。それゆえ、電報復送10は、不明のガス又は蒸気は既知のガス及び蒸気の組み合わせで判定することができる場合がある。

第11図は、第10図に示した直梳配列の実例図の一部を示す図である。圧力センサ76の構造を示している。ウエール18の底面には、昇降機構、例えばガラス、プラスチック、又は石英素のような半導体で塗られ、支持部75間の空腔73内に閉じることができる可撓膜71を具える。素子7は、圧力素子である。ヒンジ部を隠いコア素子の後面に嵌められることもでき、全ての電子部分を、例えば、マロリ (Malory) 鍍金ガラス片 (支持部75) により保護する。支持部75間の空腔73は、電子部分の全ての空間を具え、また非熱的に絶対

- 53 -

圧力センサを造ることができ、

第12図は、感知電極24と対向電極42との各々が第1のウエル内にある本発明の一実施例を示している。蓋板電極36は、第1のウエル18にセンホール16を介して導通し、このことにより蓋板電極セル36の化学物質は、第1のウエル18内の電解液28と分離されるが、電気的には接続する。蓋板電極36は、蓋板12の後面16に隣接し、単に蓋板電極36の延長部分、又は別の物質よりなる封入体78により閉止される。蓋板電極を最初に充電するには、蓋板12の後面16から行う。

第13図は、感知及び対向電極24、42が単一のウエル79内にあるのに対し、蓋板電極36が別のウエル81内にある本発明実施例を示している。蓋板電極36又はそれと等価なものは、電解液28及び36の間のイオン伝導を与える。これは、例えばクラークの酸素センサのような、低導度及び電圧測定のための典型的な構造である。

ある場合には、電子回路48を前記の部材90(第14図参照)に接することが好ましく、一又は複数

- 54 -

又は(存在すれば)イオン導電電極の露出部分は、第1のウエル内に完全に残っている限り、第1の電極24の上方に少なくとも約40ミクロンだけ離れて延在することを意味している。

一般に、イオン選択膜を有するセルに対しては、第1のウエル18が、蓋板12の後面16方向に約40乃至100ミクロン突出することが好ましい。第1のウエル18内に一度以上の電極がある場合には、蓋板の後面16がウエルの底面を十分に閉止し、それぞれの導体間と分離が知らないようにする。例えば、後面16を、第1のウエル底面20から約10乃至100ミクロンはなすことができる。このことにより、極めて短な接触が確保され、また第1の通路22、そして必要であれば、第2の通路34及び/又は第3の通路44を形成するのに、実質的な異方性エッチング法(指示したようにカーブのついた通路が形成される)を用いることができる。その場合に、エッチングが異方性であるので、後面18における通路22、36そして44は、もしそうでなければ、大穴となり、導体26、40及び/又は46が

- 55 -

の間の強度及び存在を決定する間、その部材は適当な接点92を介して導当な導体26、40及び/又は46(例えば第2図参照)と共に、当接の電気接点を形成する。この様に、単一の部材90が、多数の電極構造16の為に必要な電子回路48を具えることができる。また、電極10が永久的に設置しなければならない環境で使用され、その有効寿命が短い場合には、電極10を取り替えることだけが必要となり、電子回路48を取り替える必要はない(なぜなら、電子回路は実際に測定する間だけ環境に晒されるからである)。

第1のウエル18は、都合の良い高さとすることができる。この第1のウエル18と、蓋板12の後面16の方向に十分に隔てさせ、第1の電極24が第1の電極18内に十分に深く位置するようにして、第1の電極24における選別された部材の化学的腐食が、真鍮的にホルスチアン(Horstian)の腐蝕を減ずるようにすることが好ましい。通常、このことは、第1のウエル18が十分に深いことを意味しており、その結果(存在すれば)電解液28、

- 55 -

後面16の隅又はそこで会聚することとなる。

通路22、36及び/又は44を形成するのにレーザ穿孔が用いられるならば、この問題は無いことになるが、レーザ穿孔は単位時間当たり数多くのセルを製造することがなく、これは通路の穿孔の度々にレーザを再位置決めしなければならぬからである。しかしながら、異方性エッチングを用いる場合には特に、感知ウエル18が後面16方向に約60乃至約125ミクロン突出することが好ましく、また後面18が感知ウエルの底面20から約10乃至40ミクロンをはなれることが好ましい。特に好ましい構造では、感知ウエル18がほぼ100ミクロンの深さにあり、後面18が感知ウエルの底面20から約25ミクロンをはなれている。このことは、蓋板ウエル及び対向ウエルがある場合であっても、それらの可能に関して同様である。

電圧測定素子及びC0<sub>2</sub>に対し、感知電極24を覆う電解液28は、深い方が好ましく、例えば20乃至50ミクロンの間にある。それゆえ、第1のウエル18と他のウエルも同様、導当な電極構造28、

- 57 -



39, 41 で部分的に実装される。

この発明は、本発明による構造及びある基本構造における試験を示す以下の例を参照することにより、より良く理解されるものである。

### 具体例 1

#### マクロ電気化学

pHが8.0-8.0の緩衝の生理食塩水における  $\text{IrO}_2$  電極の応答を調べた。厚さ  $1 \mu\text{m}$  の  $\text{IrO}_2$  電極よりなる針状セルを  $\text{Ag/Cl}$  電極から  $50 \mu\text{m}$  離す。電極は二酸化ケイ素で被覆されたケイ素基板の表面に設けた。100オングストロームの保護層を  $\text{IrO}_2$  に対するTiに、そして50オングストロームのものをAgに対するTi及びPtに用いた。AgClは、Agを1%のFeCl溶液中に2分間浸漬させて製造した。Ag/AgCl 電極のポテンシャルは、最初に飽和カロメル電極に対して調整され、その値は実験の度に一致した。次いで、このAg/AgCl 電極を基準にして  $\text{IrO}_2$  電極の応答を調べた。

二つの電極はネルスチアン (Nernstian) に近い応答を示したが、第3及び第4の電極は過一及び二

びネルスチアン応答をそれぞれ示した。最近でないスパッタリング操作のため、ネルスチアン応答が生じたものであり、従ってスパッタリング操作を最適にすることにより異常な挙動 (ネルスチアン) の電極を100%近く避けることができるものと思われる。

### 具体例 2

ネルスチアンに近い応答を示す具体例1の  $\text{IrO}_2$  電極を、 $\text{CO}_2$  電極を造る際に用いた。95% エタノールに対するポリメタクリル酸とドキシエチレンの5%溶液を、 $\text{IrO}_2$ -Ag/AgCl 電極領域に塗布した。溶液は蒸発させた。乾燥した重合体は、 $10^{-3} \text{M NaHCO}_3 + 0.1 \text{M NaCl}$  に平衡する。次いで、ゲル及び電解質を乾燥させる。4.75% のポリシリコーンポリカーボネイト溶液をゲルの表面に塗布する。再度、溶剤を完全に蒸発させる。完成した電極の  $\text{CO}_2$  に対する応答を調べた。真った  $\text{CO}_2$  濃度は、 $0.1 \text{M NaHCO}_3$  溶液の既知の容量を  $0.1 \text{M NaCl}$  に加えることにより生じた。全ての  $\text{NaHCO}_3$  が  $\text{CO}_2$  に酸化すると仮定する。電極のポテンシャル

変化は次のようになった：

$\text{CO}_2$ 濃度	ポテンシャル $V$ , $\text{mV}$
$10E-5 - 10E-4 \text{H}$	38 mV
$10E-4 - 10E-3 \text{H}$	61 mV
$10E-3 - 10E-2 \text{H}$	59 mV

これらの変化は、 $\sim 2$  で再現することができる。電極の高容時間、およそ60秒であった。応答時間及び検出限界は、重合体の厚さとヒドロゲルの組成及び厚さを調整することにより改良することができる。ブレーナ構造におけるそれらを最適化する試みは行なわなかった。

### 具体例 3

ブレーナ  $\text{O}_2$  センサを用いた操作により、チタニウム及びパラジウムの積層層を有する銀が、510  $\text{\AA}$  厚板に対し、白金よりも優れた性能を呈す。同時に、白金と同様な電流平直性を与える。大きな電流平直性を与える場合に、二つの電極深さが、二つの電極領域と同様な満足すべき結果を示した。二つの電極領域の対向電極は、むき出しのAgまたはAg/Clのいずれかである。しかしながら、極化

値を使用することにより長期に亘り電流平直性が得られることが分かった。また、この場合は、ドリフトはかなり小さかった。

電極の応答は、リン酸塩及び脱酸塩の緩衝剤で調整した。リン酸塩緩衝剤から脱酸塩緩衝剤へのシフトにより電流の減少があるが、長期の平直性を保つことができた。他の研究者によれば、脱酸塩緩衝剤を用いることにより、 $\text{CO}_2$  による干渉が減少することが確認されている。

検査の場合、第1のヒドロゲルとしてポリ(BEHA)が選択されたが、これは他の研究者により満足すべきものであることが確認されたからである。しかしながら、ポリ(BEHA)がある電極では、0.1V付近に新しい電流のピークがあることがポルタモグラムにより判明した。このピークは、ヒドロゲルの中に含まれるある不純物 (酸素阻害剤、レドックスイニシエータ等) に起因するものと思われる。この場合には、ヒドロゲルの精製が必要となる。

金コンポーネントを混入して後に、精製重合体をシリコン/ポリカーボネイト膜の流し込みによ

りセンサを完全なものとする。この特徴の他では、電極が低下したことが分かる。

#### 具体例4

この発明の具体的な例は、血液中の  $\text{pH}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2$  に対するセンサである。

三種の電解セル11は、20ゲージのカチーテルに嵌め込まれた頂部ケイ素部分内に形成される。適合底層ケイ素部分は、必要な電子回路を具える。底層部分は、高さ10ミクロンの膜バンプを具え、このバンプは、基板12の後面16にある紙に対し満足すべきバンプ接合を行うことが分かっている。 $\text{pH}$ を感知することを意図した感知ウエル29は、第4図に示したような一般的な外形に加え、次のような特徴を有している。 $\text{pH}$ 感知ウエル29内の一つの電極は二酸化イリジウムよりなり、一つの電極は  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  よりなる。 $\text{IrO}_2$  電極は、基板12の後面からケイ素マスクを介して反応バックリングにより造る。助電層チタニウムも、イリジウム層と両側にスパッタリングし、より良く電導するイリジウム/二酸化イリジウム電極とする。最後に、

- 6 2 -

1. チタニウム - 50~100 オングストロームの  
接層助電

2. イリジウム - 50~100 オングストロームの  
接層助電と腐蝕防止

3. 膜 - 2000~3000オングストローム  
二酸化イリジウムの場合に、紙を電解媒体に接触させるのに、僅かなエッチングを適用する。 $\text{Ag}/\text{AgCl}$  は、浸漬的な  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  高抵抗電極としての挙動を示す。浸漬化は、1%の  $\text{FeCl}_3$  溶液により行われた。酸素電解質感知セル21は、二つの方法の中の二つで造られる：

A.

1. 膜電極

2.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  高抵抗電極

電極の製造は、上述した通りである。

B.

1. 白金膜電極

2.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  高抵抗電極

3. 白金対向電極

Aの場合には、膜電極領域は、隣接領域の約1/5 ~

- 6 4 -

$\text{Ag}$ を用いてそれら三層をバックアップする。塗層させる厚さを以下に述べる。

1. チタニウム - 50~100 オングストローム

助電層

2. 二酸化イリジウム - 2000~5000

オングストローム

3. イリジウム - 2000~5000オングストローム

4. 膜 - 1000オングストローム

また紙は、バックアップ層およびバンプ14, 15

(第7図)に対する接触物質としてそこに在り、最後に成長する。二酸化イリジウムを電解媒体に接触させるには、僅かなチタニウムエッチングが必要であり、そのことにより二酸化イリジウムが連続する。エッチングの後に二酸化ケイ素膜に存在するチタニウムが、二酸化イリジウムを透過22の位置に付着させる一助となる。イリジウム/二酸化イリジウム電極は、微小スケールでの運動的予備ポテンシャルに極めて良く一致する。 $\text{Ag}/\text{AgCl}$  電極は、以下の種類により造られた：

- 6 3 -

1/10でなければならぬ。酸素センサ29の場合には、電解媒体として供される溶液の粘度は炭酸水素ナトリウムである。

$\text{CO}_2$  及び  $\text{O}_2$  感測として選択された良好なバリヤ30としての物質は、ポリカーボネートとゴムとのブロックポリマーである。この組成物（即ち、ゼラルム・エレクトリック社のMEM-213）は、熱循環することができる。また熱収縮する。容易に凍結することができる。この膜を流し込むのに用いられる溶剤はジクロロメタンである。

必要でない膜（例えば、この場合には小さな  $\text{pH}$  セル）を蒸着するには、その膜を局所的にレーザで切断するか、局所的に溶解することができる。この場合には、酸素セルに両端して述べたように、同じ膜で被覆された電解媒体、電解剤を有するものを除き、 $\text{CO}_2$  センサは、 $\text{pH}$ セルと同一の電極を具えている。

（工業上の利用可能性）

この発明は、基板12に設けられる微小電気化学的電極構造10、及び電極構造の配列を提供するも

- 6 5 -

のである。基板11上のこの微小電極構造10及び電極構造10よりなる配列は、低濃度の気体、イオン、そして非イオン種を検知するのに有用である。

本発明を具体的な実施例に基いて説明してきたが、他の変形も可能であり、この説明図例の本質は、この発明の範囲内でのいかなる変形、使用、更にはその適用をも包含するものであり、それらは、この発明に開示する当業者にとって周知、または周知であり上述した必須の特許事項、そして、この発明の範囲、すなわち特許請求の範囲内で与え得るここに開示した内容からの変更を含むものである。

#### 4. 図例の簡単な説明

第1図は、本発明の実施例に基づく微小電気化学的センサの実施例の断面図。

第2図は、同様に、本発明の他の実施例を示す断面図。

第3図は、同様に、本発明の他の実施例を示す断面図。

第4図は、同様に、本発明の他の実施例を示す

- 6 6 -

断面図。

第5図は、同様に、本発明の他の実施例を示す断面図。

第6図は、同様に、本発明の他の実施例を示す断面図。

第7図は、第6図の実施例を詳細に示す図。

第8図は、同様に、本発明の他の実施例を示す断面図。

第9図は、本発明の実施例である微小電気化学的センサよりなる配列を示す平面図。

第10図は、本発明の他の実施例である微小電気化学的センサよりなる配列を示す平面図。

第11図は、第10図の一部を断面にして示すと共に、圧力センサを具えるセンサ素子の配列と組み合わせた図。

第12図は、第1図と同様に、本発明の他の実施例を示す図。

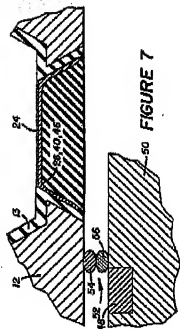
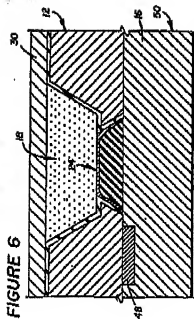
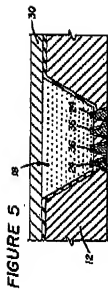
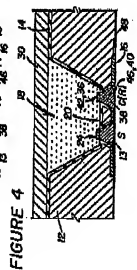
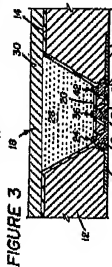
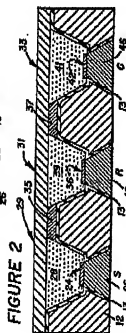
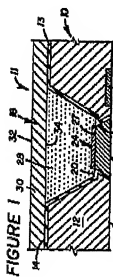
第13図は、第1図と同様に、本発明の別の実施例を示す図、そして

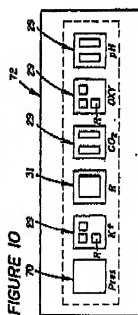
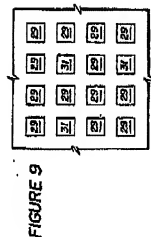
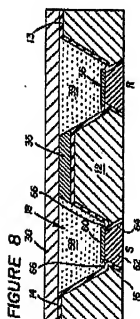
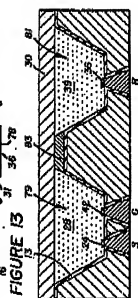
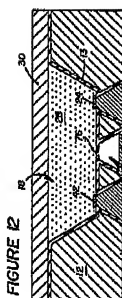
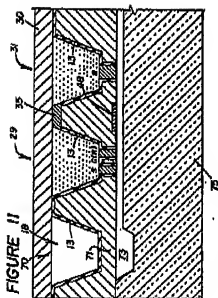
第14図は、本発明の他の実施例における有用な

- 6 7 -

部材を含む個別の電子回路を示す断面図である。

11…基板セル	12…基板
13…二酸化ケイ素	14…前図
15…後図	16…第1のウエル
20…第2のウエル	22, 44, 64…連絡
24…第1の電極	26, 46, 48…導体
28…電解媒体	30…バリヤ
32…外向き表面	34…内向き表面
36, 37, 53…導膜	42…封入電極
48…電圧調節素子	52…パンプ接続位置
54, 56…パンプ	60…通知電極ベース
62…通知電極	72…配列 (アレイ)
73…基板	75…支持部
78…封入体	





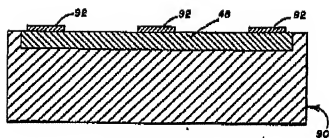


FIGURE 14